

Katalysator und Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen aus 2-Hydroxyalkanen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen aus 2-Hydroxyalkanen durch katalytische Wasserabspaltung unter nicht isomerisierenden 5 Bedingungen sowie einen dafür besonders gut geeigneten Katalysator.

Olefine zählen wegen ihrer Reaktivität zu den wichtigsten Synthesebausteinen der organischen Chemie. Sie sind Vorstufen für eine Vielzahl von Verbindungen, wie beispielsweise von Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Carbonsäuren und Halogenverbindungen. In großen Mengen 10 werden sie zur Herstellung von Homo- oder Cooligomeren und Homo- und Copolymeren verwendet, wie beispielweise Polyethylen oder Polypropylen.

Ethylen und Propylen werden durch Steamcracking oder durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen weltweit in großen Mengen hergestellt. Dabei fallen beträchtliche Mengen an 15 C₄-Olefinen (Isobuten, 1-Buten und 2-Butene) und in geringerem Umfang C₅-Olefine an. Höhere 1-Olefine werden meistens durch Aufbaureaktionen erzeugt.

Ethylen kann mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren oligomerisiert werden, wobei ein Gemisch von unverzweigten 1-Olefinen mit gerader C-Zahl anfällt.

20

Nach einer Variante des von Shell entwickelten SHOP-Prozesses (Cornils u. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Bd. 1: Applications, S. 251–256, Weinheim: VCH Verlagsges. 1996) können aus Ethylen unverzweigte 1-Olefine mit gerader und ungerader Kohlenstoffatom-Zahl hergestellt werden. Dieses Verfahren umfasst 25 drei Reaktionsschritte, nämlich Ethylenoligomerisierung, Isomerisierung, d. h. Verschiebung der Doppelbindungen, und Kreuzmetathese des Olefingemisches mit innenständigen Doppelbindungen mit Ethylen.

Durch Dehydrierung von geradkettigen Paraffinen, beispielsweise durch Chlorierung und 30 anschließende Dehydrochlorierung, werden Olefine mit überwiegend innenständigen Doppelbindungen erhalten, die durch Kreuzmetathese zu 1-Olefinen umgesetzt werden können. Die oben genannten Verfahren haben den gemeinsamen Nachteil, dass jeweils eine

Vielzahl an 1-Olefinen erzeugt wird.

Geradkettige 1-Olefine mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen können z.B. aus Fettalkoholen durch Wasserabspaltung gewonnen werden. Nachteilig daran ist der hohe Preis
5 der Einsatzstoffe und dass im Wesentlichen nur Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von 1-Olefinen besteht darin, Wasser aus technisch einfacher herzustellenden und damit preiswerten 2-Hydroxyalkanen und deren Mischungen
10 abzuspalten. Die Wasserabspaltung ist eine β -Eliminierung, d. h. die Atome des abzuspaltenden Wassers sind an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden. Bei der Wasserabspaltung aus 2-Hydroxyalkanen bilden sich 1-Olefine (Hofmann-Produkt) und/oder 2-Olefine (Saitzew-Produkte) als Primärprodukt(e). Die 2-Olefine sind thermodynamisch stabiler als das 1-Olefin, noch stabiler sind die Olefine mit weiter innenständigen
15 Doppelbindungen. Unter isomerisierenden Bedingungen kann ein 1-Olefin bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in Olefine mit innenständigen Doppelbindungen umgesetzt werden. Bei der Herstellung eines 1-Olefins ist die Bildung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen aus zwei Gründen nachteilig, nämlich wegen des Ausbeuteverlustes und des Aufwands für die Abtrennung des 1-Olefins, da die Siedepunkte der
20 isomeren Olefine nahe beieinander liegen.

Die Forderung für ein technisches Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen aus 2-Hydroxyalkanen oder aus deren Gemischen ist daher eine selektive kinetisch kontrollierte Wasserabspaltung (Ausbildung der Kohlenstoff-Doppelbindung zwischen dem ersten und
25 zweiten Kohlenstoffatom) zum Zielprodukt unter Vermeidung einer anschließenden Isomerisierung.

Die Wasserabspaltung aus 2-Hydroxyalkanen wird wegen der einfachen Abtrennung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch meistens an festen Katalysatoren im
30 Temperaturbereich von 200 bis 500 °C in der Gas- oder Gas/Flüssig-Mischphase durchgeführt. Als Katalysatoren werden Oxide der Erdalkalimetalle, des Aluminiums, Indiums, Galliums, des

Siliziums, Scandiums, Yttriums, Lanthans, Titans, Zirkoniums, Thoriums sowie der Seltenen Erden verwendet. Es werden auch Mischoxide und Kombinationen einiger der obigen Oxide eingesetzt. Bei einigen Katalysatoren werden durch Zugabe von Alkalioxiden eine bestimmte Acidität eingestellt.

5

Aus der wissenschaftlichen Fachliteratur sind für die Wassereliminierung aus 2-Hydroxyalkanen beispielsweise folgende Katalysatoren bekannt:

NiO/Al₂O₃; CuO/Al₂O₃; Al₂O₃ (J. Mol. Catal. A. Chem. (1997), 121 (2-3), S. 157-159);

ZrO₂; sulfatisiertes ZrO₂ (J. Mol. Cat. A. Chem (1997), 118 (1), S. 88-89);

10 Al₂O₃; Co₂O₃; ThO₂; In₂O₃ (J. Catal. (1988), 110 (2), S. 416-418);

HfO₂/ZrO₂ (J. Phys. Chem. (1980), 84 (1), 55-56);

Al₂O₃/Na₂O; ThO₂ (J. Catal. (1981), 68 (2), S. 383-387);

ThO₂ (J. Org. Chem. (1967), 32 (11), 3386-3389);

La₂O₃ (Z. Phys. Chem.(1985), 144, S. 157-163);

15 Ga₂O₃ (J. Org. Chem. (1979), , 44 (13), S. 2142-2145);

ThO₂; Al₂O₃ (J. Org. Chem. (1972), 37 (8), S. 1240-1244);

An den oben genannten Katalysatoren entstehen 1-Olefine aus 2-Hydroxyalkanen in Selektivitäten von unter 90 %. Dabei entstehen, abhängig vom Katalysator im unterschiedlichen Ausmaß, auch nicht olefinische Produkte, wie beispielsweise Ether und Ketone.

Aus der Patentliteratur sind ebenfalls einige Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen aus sekundären 2-Alkoholen bekannt.

25 In EP 0 150 832 wird als Katalysator zur Eliminierung von Wasser aus sekundären 2-Alkoholen hochreines ZrO₂, das weniger als 0,3 Massen-% SiO₂ oder TiO₂ enthält, verwendet. Die Selektivität der 1-Olefinbildung an diesem Katalysator beträgt bei einem Umsatz von 90 % maximal 91 %.

30 Für den gleichen Zweck wird in EP 0 222 356 ein ZrO₂-Katalysator eingesetzt, dessen Acidität durch Zusatz von Alkalioxid oder Erdalkalioxid modifiziert ist. Mit Hilfe dieser Katalysatoren

wird 4-Methyl-2-pentanol in einer Selektivität von 92 - 94 % zu 4-Methylpent-1-en umgesetzt. Als Nebenprodukte entstehen innenständige Olefine in einer Selektivität von 2 - 4 % und Ketone (durch Dehydrierung) in einer Selektivität von 2 - 5%.

- 5 Bei einigen Verwendungszwecken, beispielsweise bei Verwendung als Comonomer, ist es notwendig, dass das entsprechende Olefin in hoher Reinheit, d. h. unter anderem mit einem geringen Gehalt an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, vorliegt. Die Trennung von 1-Olefin von seinen Isomeren mit innenständigen Doppelbindung ist häufig wegen der geringen Differenz der Siedepunkte mit vertretbaren Aufwand nicht durchführbar.

10

Da bei den bekannten Verfahren zur Dehydratisierung von 2-Alkanolen das Verhältnis zwischen gebildetem 1-Olefin und der Summe der Isomeren mit innenständiger Doppelbindung zu klein ist, bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfahrung darin, ein Verfahren zu entwickeln, das bei der Wasserabspaltung aus 2-Hydroxyalkanen und 2-Hydroxyalkane aufweisenden

- 15 Gemischen neben hoher Selektivität für die Bildung von 1-Olefinen ein hohes Verhältnis von 1-Olefinen zur Summe ihrer Olefinisomeren liefert. Dies bedeutet, dass die gebildeten 1-Olefine unter Reaktionsbedingungen kaum unter Verschiebung der Doppelbindung zu innenständigen Olefinen isomerisieren dürfen.

- 20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Einsatz eines Katalysators, der formal aus Zirkoniumdioxid (ZrO_2) und Yttriumoxid (Y_2O_3) und Alkalioxid und/oder Erdalkalioxid besteht, bei der Dehydratisierung von sekundären 2-Alkoholen unter nicht isomerisierenden Bedingungen (also Einsatz eines Katalysators mit einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfahrung) Olefine in einer Selektivität von bis zu 99 % gebildet werden können
25 und dabei 1-Olefine in einer Selektivität von bis zu 98,5 % erhalten werden.

- Gegenstand der vorliegenden Erfahrung ist deshalb ein Katalysator, der formal Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3) und zumindest ein Oxid, ausgewählt aus Alkali- oder Erdalkalioxid, aufweist, und bei dem der Anteil an Zirkoniumdioxid (ZrO_2) von 80 bis 99
30 Massenteile, der Massenanteil an Yttriumoxid (Y_2O_3) von 0,5 bis 10 Massenteile und der Anteil an Erdalkali- und/oder Alkalioxid von 0,1 bis 3 Massenteile beträgt.

Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen durch katalytische Dehydratisierung (Wasserabspaltung) von Alkoholen bei einer Temperatur von 200 bis 450 °C, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Katalysator ein erfindungsgemäßer Katalysator eingesetzt wird und als Alkohol zumindest ein sekundärer 2-Alkohol eingesetzt wird.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung, die zumindest ein 1-Olefin aufweist, und die erhältlich ist durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie die Verwendung einer solchen erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung von 10 Aldehyden und/oder Alkoholen durch Hydroformylierung des in der Zusammensetzung enthaltenen 1-Olefins.

Das Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators hat den Vorteil, dass im aus der Dehydratisierung erhaltenen Reaktionsgemisch der Anteil an Nebenprodukten, die 15 nicht in die Dehydratisierungsstufe oder eine vorgelagerte Stufe zurückgeführt werden können, wie beispielsweise vom Edukt abgeleitete Ether, gering ist. Die Oleinfraktion kann zu 96 bis 98,5 % aus 1-Olefin bestehen, sodass die wirtschaftliche Gewinnung von reinem 1-Olefin möglich ist. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können bei der Dehydratisierung von sekundären 2-Alkanolen (2-Hydroxyalkanen) oder von deren Gemischen Olefine in einer 20 Selektivität bis zu 99 % gebildet werden und 1-Olefine in einer Selektivität von 95 bis 98,5 % entstehen, wenn die durch Dehydrierung entstandenen Nebenprodukte, wie z.B. Ketone nach Hydrierung zum Ausgangsalkohol wieder in die erfindungsgemäße Dehydratisierung zurückgeführt werden.

Der erfindungsgemäße Katalysator sowie das erfindungsgemäße Verfahren werden 25 nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) 30 oder Verbindungen erhalten werden können.

Der erfindungsgemäße Katalysator, der formal Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3) und zumindest ein Oxid, ausgewählt aus Alkali- oder Erdalkalioxid, aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass er einen Anteil an Zirkoniumdioxid (ZrO_2) von 80 bis 99 Massenteile, der Massenanteil an Yttriumoxid (Y_2O_3) von 0,5 bis 10 Massenteile und der Anteil an Erdalkali-
5 und/oder Alkalioxid von 0,1 bis 3 Massenteile aufweist bzw. aus diesen Bestandteilen besteht.

Vorzugsweise weist der Katalysator einen Anteil an Zirkoniumdioxid (ZrO_2) von 90 bis 98 Massenteile, insbesondere 93 bis 96 Massenteile, einen Massenanteil an Yttriumoxid (Y_2O_3) von 1,5 bis 8 Massenteile, insbesondere von 3,5 bis 6 Massenteile und einen Anteil an
10 Erdalkali- und/oder Alkalioxid von 0,5 bis 2, insbesondere von 0,5 bis 1 Massenteile auf beziehungsweise besteht aus diesen Anteilen.

Der Katalysator kann ein oder mehrere Oxid(e) aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle aufweisen. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Katalysator ein
15 Alkalioxid, insbesondere ein Alkalioxid, ausgewählt aus Kaliumoxid oder Natriumoxid, auf. Der Katalysator kann z.B. die Form von Granulat, Tabletten, Zylindern, Ringen oder Strangextrudaten aufweisen. Dies ist insbesondere bei der Verwendung in der Dehydratisierung von Vorteil, da solche Formen einen relativ geringen Strömungswiderstand aufweisen.
20

Ein erfindungsgemäßer Katalysator kann z.B. wie nachfolgend beschrieben hergestellt werden: Bevorzugte Basis für die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators kann ein Zirkonium/Yttrium-Mischoxid sein. Dieses kann z. B. durch gemeinsame Fällung von Zirkoniumoxid und Yttriumoxid bzw. deren Hydroxide und anschließende Entwässerung des
25 Niederschlags hergestellt werden. Ein anderer, bevorzugter Weg zur Herstellung von Zirkonium/Yttrium-Mischoxid kann darin bestehen, aus einer wässrigen Lösung von Zirkonium- und Yttriumsalzen ein Yttrium dotiertes basisches Zirkoniumsulfat zu fällen, das in einem zweiten Schritt durch Umsetzung mit einer oder mehreren Basen zu einem Zirkonium/Yttriumoxid(hydroxid) umgesetzt wird. Dabei wird als Base vorzugsweise Ammoniak oder ein Ammoniakderivat der Kohlensäure (Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat, Harnstoff, Urethane) oder eine Kombination davon eingesetzt.
30

Die jeweils erhaltene feuchte Rohmasse wird vorzugsweise durch Trocknen bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz und anschließende Calcinierung bei Temperaturen bis maximal 350 °C, vorzugsweise 300 °C in ein Pulver umgewandelt, das formal aus Zirkoniumoxid (ZrO_2) und Yttriumoxid (Y_2O_3) besteht. Die Calcinierung kann an Luft durchgeführt werden. Die 5 Calcinierungszeit beträgt vorzugsweise 3 bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 3 bis 7 Stunden.

Aus dem Pulver werden bevorzugt Formkörper, wie beispielsweise Tabletten, Strangpresslinge oder Pellets, hergestellt.

- 10 Bei der Herstellung von Tabletten kann das obige Pulver mit Verarbeitungshilfsmittel und Bindemittel, beispielsweise Graphit und Methylcellulose, und Wasser vermischt werden. Diese Mischmasse wird in Platten gepresst, die bei 110 °C bis zur Gewichtskonstant getrocknet werden. Die Platten werden zerbrochen und durch Passieren durch ein Sieb (Maschenweite 0,8 mm) zu einem rieselfähigen Granulat verarbeitet, das in einer Tablettiermaschine zu Tabletten, 15 beispielsweise mit einer Dicke und einem Durchmesser von je 5 mm, gepresst werden kann.

Strangpresslinge können durch Extrudieren eines Teigs aus Zirkoniumoxid/Yttriumoxid-Pulver und Wasser unter Verwendung eines Zahnradextruders gewonnen werden.

- 20 Pellets, beispielsweise mit Durchmessern von 2 bis 5 mm, können aus einem Teig z. B. aus dem oben angegebenen Pulver aus Zirkoniumoxid/Yttriumoxid-Pulver und Wasser in einer Pelletiermaschine, beispielsweise System Eirich, Typ P02 mit einem Sternverwirbler, hergestellt werden.
- 25 Nach allen Verformvorgängen werden die Formkörper vorzugsweise bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von 500 bis 700 °C, vorzugsweise von 580 bis 620 °C calciniert. Die Calcinierzeiten können von 2 bis 7 Stunden, insbesondere von 3 bis 5 Stunden betragen.
- 30 Das Einbringung der Alkali- oder Erdalkalikomponente in den Katalysator kann vor oder nach der Formgebung erfolgen. Wenn die basische Komponente vor der Formgebung eingebracht

wird, wird sie bevorzugt als wässrige Lösung in die zu verformende Masse eingearbeitet.

Wird die basische Komponente nach der Verformung aufgebracht, so geschieht dies durch Tränken oder Besprühen des fertigen Formkörpers mit vorzugsweise einer wässrigen Lösung
5 der Base. Insbesondere beim Tränken kann durch Wahl eines bestimmten Verhältnis von Porenvolumen zu Lösungsvolumen gezielt die durchschnittliche Schichtdicke der Randzone, in der die basische Komponente abgeschieden wird, eingestellt werden. Danach erfolgt bevorzugt eine Trocknung bei vorzugsweise 110 °C bis zur Gewichtskonstanz und eine Calcinierung bei einer Temperatur von 300 bis 600 °C, insbesondere bei einer Temperatur von 350 bis 450 °C.
10 Die Calcinierdauer kann von 3 bis 10 Stunden, insbesondere von 4 bis 6 Stunden betragen.

Bei dem Zusatz der Base vor der Verformung erhält man einen Katalysator, bei dem die basische Komponente bzw. deren Folgeprodukt über die gesamte Katalysatormasse gleichmäßig verteilt ist. Bei der Einbringung der basischen Komponente nach der Verformung entsteht ein
15 Katalysator, der die basische Komponente bzw. deren Folgeprodukt hauptsächlich in den Randzonen enthält.

Der so hergestellte erfindungsgemäße Katalysator kann in verschiedenen katalytischen Reaktionen eingesetzt werden. Insbesondere eignet sich der erfindungsgemäße Katalysator zur
20 Dehydratisierung von Alkoholen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen durch katalytische Dehydratisierung (Wasserabspaltung) von Alkoholen bei einer Temperatur von 200 bis 450 °C, zeichnet sich dadurch aus, dass als Katalysator ein Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1
25 bis 5 eingesetzt wird und als Alkohol zumindest ein sekundärer 2-Alkohol eingesetzt wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann/können ein 2-Hydroxyalkan, ein Gemisch isomerer 2-Hydroxyalkane oder ein Gemisch aus 2-Hydroxyalkanen mit unterschiedlicher Anzahl an Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können sekundäre 2-Alkohole mit der allgemeinen Struktur
30 R-CH(OH)-CH₃ an den erfindungsgemäßen Katalysatoren zu den entsprechenden 1-Olefinen mit der allgemeinen Struktur R-CH=CH₂ umgesetzt werden. Die Gruppe R ist dabei

- vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen. Sie kann aliphatisch, geradkettig oder verzweigt, alicyclisch, alicyclisch-aliphatisch, aromatisch oder aromatisch-aliphatisch sein. Weiterhin können Methylengruppen dieser Reste durch Sauerstoff substituiert sein. Diese Verbindungen können beispielsweise durch Hydrierung von gesättigten 5 oder ungesättigten 2-Ketonen hergestellt werden. Letztere können durch Aldolkondensation eines Aldehyds mit Aceton leicht gewonnen werden. Beispielsweise kann 2-Hydroxyoctan durch Hydrierung von Oct-3-en-2-on hergestellt werden, welches seinerseits durch Kondensation von Pentanal mit Aceton hergestellt werden kann.
- 10 Bevorzugt wird zumindest ein Alkohol eingesetzt, der 3 bis 27 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis 16 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist. Ganz besonders bevorzugt wird als Alkohol 2-Hydroxyoctan eingesetzt. Ein oder mehrere Alkohol(e) kann/können als solche(r) oder im Gemisch mit weiteren Verbindungen, z.B. einem Verdünnungsmittel, eingesetzt werden. Als Verdünnungsmittel können inerte Gase 15 oder Gasgemische, wie beispielsweise Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Synthesegas, Methan oder Wasserdampf, oder unter Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel, die vom Reaktionsaustrag leicht, z.B. durch Phasentrennung oder Destillation abgetrennt werden können, verwendet werden.
- 20 Die Dehydratisierung kann in der Gas- oder Flüssig/Gas-Mischphase durchgeführt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Dehydratisierung bevorzugt an suspendierten oder stückigen im Festbett angeordneten Katalysatoren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Besonders bevorzugt wird die kontinuierliche Dehydratisierung an im Festbett angeordneten Katalysator durchgeführt.
- 25 Bei der kontinuierlichen Dehydratisierung können unterschiedliche Verfahrensvarianten gewählt werden. Das Verfahren kann adiabatisch, polytrop oder praktisch isotherm, d. h. mit einer Temperaturdifferenz von typischerweise kleiner als 10 °C, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Im letzteren Falle können alle Reaktoren, vorzugsweise Rohrreaktoren, 30 adiabatisch oder praktisch isotherm betrieben werden. Ebenfalls ist es möglich einen oder mehrere Reaktoren adiabatisch und die anderen praktisch isotherm zu betreiben. Bevorzugt

wird die Dehydratisierung im geraden Durchgang betrieben. Sie kann jedoch auch unter Produktrückführung betrieben werden. Im geraden Durchgang beträgt der Umsatz an Alkohol bevorzugt von 50 bis 95 %.

5 Bei Betrieb im geraden Durchgang beträgt die spezifische Katalysatorbelastung WHSV (Weight-Hourly-Space-Velocity), angegeben in Gramm Edukt pro Gramm Katalysator pro Stunde, bevorzugt von 0,01 bis 15 h⁻¹, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 h⁻¹, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 h⁻¹.

10 Die Temperatur in der Katalysatorschicht beträgt vorzugsweise von 200 bis 450 °C, insbesondere von 280 bis 380 °C. Die Dehydratisierung kann unter verminderterem Druck, unter Überdruck oder unter Normaldruck durchgeführt werden. Der Druck (absolut), unter dem die Dehydratisierung durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise von 0,1 und 25 bar. Bevorzugt werden Drücke zwischen 0,2 und 10 bar, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 bar.

15

Um die Selektivität der 1-Olefinbildung möglichst groß zu halten, kann es vorteilhaft sein, wenn das Verfahren so durchgeführt wird, dass nur ein Teilumsatz des eingesetzten Alkohols erzielt wird. Der Umsatz kann beispielsweise durch die Katalysatorbelastung (WHSV) eingestellt werden. Mit steigender Katalysatorbelastung sinkt der Umsatz.

20

Der Reaktionsaustrag aus der Dehydratisierung kann in eine Oleinfraktion, eine Alkohol aufweisende Fraktion und eine oder mehrere Nebenprodukte, wie beispielsweise Ether oder Carbonylverbindungen, wie z. B. 2-Ketone, aufweisende Fraktionen getrennt werden. Die Trennung kann z.B. durch Destillation erfolgen. Die nach der Trennung erhaltene 25 Oleinfraktion weist vorzugsweise von 96 bis über 98 % 1-Olefine auf. Optional kann sie zu noch reinerem 1-Olefin aufgearbeitet werden. Die Alkohol aufweisende Fraktion, die den nicht umgesetzten Alkohol aufweist, wird vorzugsweise in die Dehydratisierung zurückgeführt. Das beispielsweise bei der Dehydratisierung von 2-Hydroxyalkan als Nebenprodukt entstandene 2-Keton (Octan-2-on) kann nach Hydrierung zum entsprechenden Alkohol wiederverwendet 30 werden und bedingt somit keinen Stoffverlust. Die Hydrierung kann in einer gesonderten Hydriervorrichtung durchgeführt werden. Wenn jedoch die Ausgangsalkohole selbst durch

Hydrierung hergestellt werden, kann es vorteilhaft sein, die als Nebenprodukte erhaltenen 2-Ketone in die der Dehydratisierung vorgelagerte Hydrierung einzuspeisen. Durch diese Abtrennung der Ketone aus dem bei der Dehydratisierung erhaltenen Gemisch, anschließende Hydrierung und Rückführung der erhaltenen Alkohole in die Dehydratisierung können bei der erfindungsgemäßen Dehydratisierung von sekundären 2-Alkanolen oder von deren Gemischen Olefine in einer Selektivität bis zu 99 % gebildet werden und 1-Olefine in einer Selektivität von 95 bis 98,5 % erhalten werden.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Zusammensetzungen erhältlich, die zumindest ein 1-Olefin, vorzugsweise 1-Octen mit einem Anteil von über 90 Massen-%, bevorzugt über 95 Massen-%, besonders bevorzugt über 97 Massen-%, insbesondere über 98 Massen-% aufweisen. Als weitere Komponenten können diese Zusammensetzungen weitere Olefine ungleich 1-Olefine aufweisen. Im Fall von 1-Octen als 1-Olefin aufweisenden Zusammensetzungen können diese z. B. 2-, 3- und 4-Octene aufweisen.

15

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zur Herstellung von Aldehyden und/oder Alkoholen durch Hydroformylierung des in der Zusammensetzung enthaltenen 1-Olefins verwendet werden. Insbesondere kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung von Weichmacheralkoholen, insbesondere zur Herstellung von Nonanolen, wie z.B. Isononanol verwendet werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzungen bzw. die Olefine können als Comonomere bei der Herstellung von Polyolefinen verwendet werden. Weiterhin können sie als Ausgangsstoff für weitere organische Synthesen verwendet werden.

25 Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne die Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Beispiel 1: Herstellung eines basenfreien ZrO₂/Y₂O₃- Katalysators

30 Zu einer wässrigen Ammoniumsulfat-Lösung, hergestellt aus 100g Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) und 3500 g Wasser, wurde bei 50 °C innerhalb von einer Stunde unter Rühren

- eine Lösung, die aus 624,7 g Zirkonylchlorid-Hydrat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), 32,2g Yttriumchlorid-Hydrat ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) und 1800 g deionisiertem Wasser bestand, zugegeben. Durch gleichzeitige Zudosierung von 380 g einer wässrigen 20 Gew.-% igen Ammoniaklösung wurde der pH-Wert der entstehenden Suspension zwischen 6,5 und 7,5 gehalten. Anschließend wurde bei der gleichen Temperatur eine weitere halbe Stunde gerührt. Bei dieser Umsetzung fiel ein Yttrium dotiertes basisches Zirkoniumsulfat aus, das mit Hilfe einer Filterfritte abgetrennt wurde. Der Filterkuchen wurde mit insgesamt 2000 g deionisiertem Wasser (VE-Wasser), zugegeben in mehreren Portionen, Chlorid-frei gewaschen (bis kein Chloridionen mehr im ablaufenden Filtrat nachweisbar waren). Der praktisch Chlorid-freie Filterkuchen wurde zu einer 85 °C warmen Lösung aus 450 g Harnstoff und 10 kg VE-Wasser unter Rühren innerhalb einer Stunde gegeben. Anschließend wurde bei der gleichen Temperatur 15 h nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (20 bis 25 °C) wurde der Feststoff abfiltriert. Der erhaltene Filterkuchen wurde in 2 kg VE-Wasser aufgeschlämmt und noch einmal filtriert. Der auf dem Filter liegende Feststoff wurde zehnmal mit jeweils einem kg VE-Wasser Sulfat-frei gewaschen (kein Sulfatnachweis mehr im ablaufenden Filtrat). Der praktisch Chlorid- und Sulfat-freie Filterkuchen wurde bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wurde dieser 6 h lang im Luftstrom bei 300 °C calciniert. Die Ausbeute an Yttriumoxid/Zirkoniumoxid betrug 440 g. Das Mischoxid bestand formal zu 94,95 % aus Zirkoniumoxid(ZrO_2) und zu 5,05 % aus Y_2O_3 .
- Das erhaltene Mischoxid (440 g) wurde mit 300 g VE-Wasser versetzt und zu einem Teig geknetet. Diese Masse wurde mit Hilfe eines Zahnradextruders zu zylindrischen Formkörpern mit einer Länge von 4-6 mm und einem Durchmesser von 1,25 mm gepresst. Die Extrudate wurden bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend 5 Stunden lang bei 400 °C calciniert. Die fertigen Formkörper (Katalysator 1) hatten eine BET-Oberfläche von 45 m^2/g (bestimmt gemäß dem BET-Verfahren durch N_2 -Adsorption nach DIN 66131) und ein Porenvolumen von 0,65 ml/g (bestimmt gemäß Hg-Porosimetrie nach DIN 66133).
- Beispiel 2 (erfindungsgemäß): Herstellung eines ZrO_2/Y_2O_3 -Katalysators mit Natriumoxid**
- 200 g der Formkörper (Katalysator 1 aus Beispiel 1) wurden in einer Rotationstrommel (Dra-
geetrommel) bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Sprühdüse mit einer Lösung aus 2,6 g Na-
triumhydroxid und 130 g VE-Wasser imprägniert. Die alkalisierten Formkörper wurden bei

110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend 5 Stunden lang 400 °C calciniert. Die Formkörper (Katalysator 2) enthielten formal 1 Massen-% Natriumoxid (Na_2O).

**Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel): Dehydratisierung mit dem in Beispiel 1 hergestellten
5 Katalysator**

Für die Dehydratisierung von 2-Octanol zu C₈-Olefinen in Gegenwart eines Katalysators in einem elektrisch beheizten Durchfluss-Festbettreaktor wurde als Edukt 2-Octanol der Fa. Fluka, mit einer Reinheit von >99,5 Gew.-%, eingesetzt. Bei dem Katalysator (Katalysator 1) handelte es sich um ein Zirkonium-Yttrium-Mischoxid (94,95 Gew.-% ZrO_2 und 5,05 Gew.-%
10 Y_2O_3) gemäß Beispiel 1.

Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das flüssige Edukt in einem vorgeschalteten Verdampfer bei 220 °C verdampft. Bei einer Reaktionstemperatur von 325 °C und einem Druck von 1 bar im Reaktor (Durchmesser 30 mm) wurden stündlich 27,5 g/h Edukt durch
15 37,8 g (30 ml) Katalysator in Extrudatform in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von 0,7 h⁻¹, durchgeleitet. Das gasförmige Produkt wurde in einem Kühler abgekühlt und in flüssiger Form in einer Glasvorlage gesammelt.

Die GC-Analyse des Dehydratisierungsproduktes ist in Tabelle 1, Spalte 2, wiedergegeben.
20 Nach den vorliegenden Ergebnissen wurde am Katalysator 1 bei 325 °C ein 2-Octanol-Umsatz von rd. 81 % erzielt. Der Produktaustrag enthält hauptsächlich C₈-Olefinisomere (in Summe 71,3 Gew.-%) davon rd. 67,2 % das Zielprodukt 1-Octen. Als Nebenprodukte der Dehydratisierung werden 2-Octanon und Dioctylether gebildet.

**25 Beispiel 4 (erfindungsgemäß): Dehydratisierung mit dem erfindungsgemäßen
Katalysator**

2-Octanol der Fa. Fluka wurde für die Dehydratisierung in einem Durchfluss-Festbettreaktor, wie in Beispiel 3 beschrieben, in Gegenwart eines mit Na_2O modifizierten $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ – Mischoxides (Katalysator 2) aus dem Beispiel 2 eingesetzt.

30

Bei zwei Reaktionstemperaturen von 325 und 350 °C und einem Druck von 1 bar im Reaktor

wurden stündlich 28 g 2-Hydroxyoctan (2-Octanol) durch 39,5 g Katalysator in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von 0,7 h⁻¹, durchgeleitet. Wie im Beispiel 3, wurde das gasförmige Produkt in einem Kühler abgekühlt und in flüssiger Form in einer Glasvorlage gesammelt. Die GC-Analysen der Spaltungsprodukte bei 325 °C und 350 °C am erfindungsgemäßen Katalysator 2 sind in Tabelle 1, Spalte 3 und 4, wiedergegeben.

Wie man aus der Tabelle 1 entnehmen kann, wird das 2-Octanol an mit Na-modifiziertem ZrO₂/Y₂O₃-Oxid (Katalysator 2) im Vergleich zum unmodifizierten ZrO₂/Y₂O₃-Oxid (Katalysator 1) deutlich selektiver zum Wertprodukt 1-Octen bei geringerer Bildung von 3- und 4-Octenisomeren gespalten. Bei 325 °C wurde am Katalysator 2 ein 2-Octanol-Umsatz von ca. 60 % erzielt. Der Produktaustrag enthält in Summe ca. 52,1 Gew.-% C₈-Olefinisomere, davon ca. 97 % das Zielprodukt 1-Octen.

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 325 auf 350°C bei gleicher Katalysatorbelastung wurde der 2-Octanol-Umsatz von 60 auf ca. 88 % gesteigert. Der Produktaustrag der 2-Octanol-Dehydratisierung bei 350°C enthält in Summe ca. 75,6 Gew.-% C₈-Olefinisomere, davon ca. 94 % das Zielprodukt 1-Octen.

Wie man aus der Tabelle 1 (Spalte 3 und 4) entnehmen kann, wird am erfindungsgemäßen Katalysator 2 das 2-Octanol mit einer hohen Selektivität zum gewünschten Wertprodukt 1-Octen dehydratisiert. Nach destillativen Abtrennung des Wertproduktes und der Nebenprodukte kann das nicht umgesetzte 2-Octanol in den Dehydratisierungsreaktor zurückgeführt werden. Das als Nebenprodukt gebildete 2-Octanon kann zu 2-Octanol hydriert werden.

25

Tabelle 1: GC-Analyseergebnisse zu den Beispielen 3 und 4

	Beispiel 3 / Katalysator 1	Beispiel 4 / Katalysator 2	Beispiel 4 / Katalysator 2
Komponente in Gew.-%	T = 325 °C	T = 325 °C	T = 350 °C
1-Octen	47,97	50,65	70,95

t-4-Octen	0,35	0,00	0,00
3-Octene/c-4-Octen	2,10	0,02	0,08
t-2-Octen	9,17	0,95	2,75
c-2-Octen	11,75	0,59	1,84
2-Octanon	7,24	8,55	12,24
2-Octanol	17,89	38,96	11,44
Diocylether	3,49	0,25	0,61
Rest	0,04	0,03	0,09

Patentansprüche

1. Katalysator, der formal Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3) und zumindest ein Oxid, ausgewählt aus Alkali- oder Erdalkalioxid, aufweist, bei dem der Anteil an Zirkoniumdioxid (ZrO_2) von 80 bis 99 Massenteile, der Massenanteil an Yttriumoxid (Y_2O_3) von 0,5 bis 10 Massenteile und der Anteil an Erdalkali- und/oder Alkalioxid von 0,1 bis 3 Massenteile beträgt.
5
2. Katalysator gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil an Zirkoniumdioxid (ZrO_2) von 90 bis 98 Massenteile, der Massenanteil an Yttriumoxid (Y_2O_3) von 1,5 bis 8 Massenteile und der Anteil an Erdalkali- und/oder Alkalioxid von 0,5 bis 2 Massenteile beträgt.
10
3. Katalysator gemäß Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil an Zirkoniumdioxid (ZrO_2) von 93 bis 96 Massenteile, der Massenanteil an Yttriumoxid (Y_2O_3) von 3,5 bis 6 Massenteile und der Anteil an Erdalkali- und/oder Alkalioxid von 0,5 bis 1 Massenteile beträgt.
15
4. Katalysator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator ein Alkalioxid aufweist, ausgewählt aus Kaliumoxid oder Natriumoxid.
20
5. Katalysator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator die Form von Granulat, Tablettten, Zylindern, Ringen oder Strangextrudaten aufweist.
25
6. Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen durch katalytische Dehydratisierung (Wasserabspaltung) von Alkoholen bei einer Temperatur von 200 bis 450 °C,
30

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysator ein Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt wird und als Alkohol zumindest ein sekundärer 2-Alkohol oder eine Mischung davon eingesetzt wird.

5

7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass zumindest ein Alkohol, der 5 bis 27 Kohlenstoffatome aufweist, eingesetzt wird.

10 8. Verfahren nach Anspruch 7

dadurch gekennzeichnet,

dass als Alkohol 2-Hydroxyoctan eingesetzt wird.

9. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 8,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass ein Gemisch eingesetzt wird, das weitere Alkohole und/oder Kohlenwasserstoffe sowie gegebenenfalls ein Verdünnungsmittel aufweist.

10. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 9,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass die Dehydratisierung in der Gas- oder Flüssig/Gas-Mischphase durchgeführt wird.

11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass aus dem bei der Dehydratisierung erhaltenen Gemisch Ketone abgetrennt und hydriert werden und die erhaltenen Alkohole in die Dehydratisierung zurückgeführt werden.

12. Zusammensetzung, zumindest ein 1-Olefin aufweisend, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11.

30

13. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von Aldehyden

und/oder Alkoholen durch Hydroformylierung des in der Zusammensetzung enthaltenen 1-Olefins.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von Weichmacheralkoholen.

5

15. Verwendung gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von Isononanol.

16. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 12 als Comonomer zur Herstellung von Polyolefinen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J23/02 C07C1/24 B01J21/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 681 979 A (ARAKI ET AL) 21 July 1987 (1987-07-21) example 1; tables 1,2 -----	12-16
X	US 5 210 363 A (SWEENEY ET AL) 11 May 1993 (1993-05-11) claims 1-4; examples; table B -----	12-16
X	EP 0 219 609 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 29 April 1987 (1987-04-29) page 2, column 1, line 4 - line 30 page 3, column 1, line 1 - line 10 examples -----	12-16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

°T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

°X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

°Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

°&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 February 2005

Date of mailing of the international search report

25/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052607

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4681979	A	21-07-1987	JP	1859469 C	27-07-1994
			JP	5074578 B	18-10-1993
			JP	62114649 A	26-05-1987
			CA	1254586 A1	23-05-1989
			DE	3663802 D1	13-07-1989
			EP	0222356 A1	20-05-1987
US 5210363	A	11-05-1993	US	5130287 A	14-07-1992
EP 0219609	A	29-04-1987	US	4490567 A	25-12-1984
			EP	0219609 A1	29-04-1987
			AT	60041 T	15-02-1991
			DE	3382128 D1	21-02-1991
			AT	35512 T	15-07-1988
			CA	1189848 A1	02-07-1985
			DE	3377268 D1	11-08-1988
			EP	0091662 A2	19-10-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052607

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J23/02 C07C1/24 B01J21/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 681 979 A (ARAKI ET AL) 21. Juli 1987 (1987-07-21) Beispiel 1; Tabellen 1,2 -----	12-16
X	US 5 210 363 A (SWEENEY ET AL) 11. Mai 1993 (1993-05-11) Ansprüche 1-4; Beispiele; Tabelle B -----	12-16
X	EP 0 219 609 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 29. April 1987 (1987-04-29) Seite 2, Spalte 1, Zeile 4 – Zeile 30 Seite 3, Spalte 1, Zeile 1 – Zeile 10 Beispiele -----	12-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Februar 2005	25/02/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Holzwarth, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052607

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4681979	A	21-07-1987	JP	1859469 C		27-07-1994
			JP	5074578 B		18-10-1993
			JP	62114649 A		26-05-1987
			CA	1254586 A1		23-05-1989
			DE	3663802 D1		13-07-1989
			EP	0222356 A1		20-05-1987
US 5210363	A	11-05-1993	US	5130287 A		14-07-1992
EP 0219609	A	29-04-1987	US	4490567 A		25-12-1984
			EP	0219609 A1		29-04-1987
			AT	60041 T		15-02-1991
			DE	3382128 D1		21-02-1991
			AT	35512 T		15-07-1988
			CA	1189848 A1		02-07-1985
			DE	3377268 D1		11-08-1988
			EP	0091662 A2		19-10-1983